云 南 植 物 研 究 4(3)：313—316, 1982
Acta Botanica Yunnanica

须梅花衣化学成分的研究

木 全 章　　　　周 明 康

（中国科学院昆明植物研究所）　　（云南玉溪地区药品检验所）

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF PARMELIA CIRRHATA FR.

Mo Quanzhang　　　　Chou Minkang

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)　(*Yunnan Yuxi Institute for the Control of Drugs*)

鬚梅花衣（*Parmelia cirrhata* Fr.）为地衣类梅衣科（*Parmeliaceae*）植物，我国分布很广，资源比较丰富，民间用于治疗创伤和肿毒症。我们从大理苍山产的全株鬚梅花衣依次经苯、氯仿-丙酮(1：1)和丙酮-水（80：20）提取，得到Ⅰ0.3%，Ⅱ1.5%和Ⅲ3.8%。上述各成分根据与已知品有相同的熔点、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱，被确定为松萝酸 dl-usnic acid（Ⅰ），荔枝素 atranorin（Ⅱ）和梅衣酸 salazinic acid（Ⅲ）。Ⅲ与β-萘胺反应生成梅衣酸-二-2-萘胺（Ⅳ）。药理试验的结果表明Ⅲ对动物移植性肿瘤 W_{256}的抑制率为40%；Ⅳ对肉瘤 S_{180}的抑制率为30～35%，对结核杆菌（$H_{37}RV$）的最低抑菌浓度（MIC）小于1.6γ。

Ⅰ　　　　Ⅱ　　　　Ⅲ

实 验 部 分

熔点均未校正。薄层层析用硅胶G板，以氯仿-苯（1：1）展开，醋酐-浓硫酸（3：1）喷雾后烘烤即显色。紫外光谱用UV-210型仪测定。红外谱用IR-450型仪测定。核磁共振谱用WH-90型仪测定，以四甲基硅烷为内标，δ值单位为ppm。质谱

本文于1981年12月30日收到。

用D-300型仪测定。

松萝酸的提取和鉴定

将风干剪碎的鬚梅花衣300克用苯于70～74°C提取2～3次，合并提取液，回收苯至残余浓缩液约为40ml时，趁热过滤，滤液加40ml95%的乙醇，加热至沸并蒸去部分溶剂，放置后析出黄色针状结晶1克，母液经蒸干后以苯-乙醇（1：1）重结晶得黄色结晶0.1克，两分结晶经薄层层析比移值一致，系同一物质。两分结晶合并后再用苯-乙醇重结晶一次，得黄色粗针状结晶，熔点198～200°C，与d-松萝酸薄层层析比移值一致，混溶不降。紫外光谱 λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) 282(4.56)，232(4.26)；红外光谱（KBr压片）3400（弱），3100～2900（弱），1690（强），1630（强），1540（中），1450（强），1420（弱），1375（中），1355（中），1330（弱），1315（弱），1290（强），1020（弱），990（弱），960（中），930（弱），840（强），820（中），800(弱)，760（弱），700（弱）cm^{-1}与松萝酸[1]一致；元素分析$C_{18}H_{16}O_7$ 计算值%C62.78，H4.68；实测值%C62.90，H4.51。

荔枝素的提取和鉴定

经苯提取过的植物残渣用2000ml氯仿-丙酮（1：1）加热回流2次，每次1小时，合并两次提取液于常压下浓缩至约50ml时，有粉红色的沉淀，趁热过虑除去沉淀，滤液蒸去一半溶剂后放置，析出柱状结晶，用石油醚-氯仿（1：1）重结晶两次，得无色稜柱状结晶4.5克。经薄层层析证明为单一点。熔点198～199°C，质谱m/e（相对强度）374(M^+，48)，213(2)，196(60)，179(48)，164(100)，150(8)，136(76)，122(4)，107(12)，94(6)，97(10)，77(12)，53(12)，39(10)，28(16)；元素分析$C_{19}H_{18}O_8$计算值%C60.96，H4.81；实测值%C59.98，H4.75。紫外光谱 λ_{max}^{EtOH} nm (log ε) 244(4.13)肩，274（4.36)，289（3.38)；红外光谱(KBr压片)2950（强)，1660(强)，1575（中），1450（强），1410（强），1380（中），1365（中），1270（强），1200（弱），1165（强），1110（强)，1080（中)，1025（中），1010（弱），990（中)，940（中），900（弱），860（弱），820（强），805（强），780（弱），730（弱)，710（弱)，610（弱）cm^{-1}与atranorin[2]一致；核磁共振氢谱($CDCl_3$) δ 2.11，2.56，2.69 (9H，s，Ar-3×cH_3)，3.98 (3H，s，Ar-$COOCH_3$)，6.42 (1H，s，C_4-H)，6.53 (1H，s，C_1'-H)，10.38 (1H,s，CHO)，11.95，12.52，12.59 (3H，s，Ar-3×OH，经D_2O交换后消失），Ⅱ确证为荔枝素。

梅衣酸的提取和鉴定

经上述两种溶剂提取过的植物残渣，用2000ml丙酮-水（80：20）加热回流2次，每次90分钟，两次提取液合并后蒸出一半溶液，趁热过滤，放置过夜，析出白色沉淀。滤出沉淀，以95%乙醇充分洗涤，母液放置后亦析出白色沉淀，经薄层层析证明两份沉淀

系同一物质，合并沉淀物，用氯仿加热回流除去氯仿可溶杂质，氯仿不溶物用丙酮-水（80：20）重结晶一次，得绢白色针状结晶11.2克，薄层层析证明为单一点，味极苦，一般有机溶剂难溶，溶于二甲基亚砜和碱水溶液。熔点260°C（分解），质谱m/e（相对强度）388（M^+，6），386（16），372（78），354（76），340（12），327（44），298（24），284（8），270（10），242（14），177（40），150（28），106（4），83（8），44（100）；元素分析$C_{18}H_{12}O_{10}\cdot H_2O$计算值% C 53.20，H 3.44；实测值% C 53.61，H 3.29。紫外光谱λ_{max}^{MeOH}nm（log ε）233（4.88），317（3.28），268（4.2）肩；红外光谱（KCl压片）3300（羟基），1760（内酯），1740（酯），1600（醛）cm^{-1}；核磁共振氢谱（DMSO）δ 2.45（3H，s，Ar-CH_3），4.66（2H，s，Ar-CH_2-OH），6.82（1H，s，C_7'-H），6.88（1H，s，Ar-H），10.46（4H，s，CHO）。

梅衣酸的六乙酰化　将Ⅲ 1克混悬于20ml醋酐中，加3～5滴浓硫酸，立即溶解，室温放置3小时后，反应物倒入500ml水中，析出沉淀，过滤，用水洗沉淀至无酸性，经干燥后用丙酮重结晶一次，得无色针状结晶约800毫克，熔点176～178°C；其乙醇溶液与三氯化铁不显色，示已无羟基；亦不与苯胺显黄色，示无醛基。红外光谱（KBr压片）1780（强），1745（强），1615（中），1570（中），1480（中），1440（中），1370（强），1280（弱），1220（强），1125（强），1060（中），1000（强），910（中）cm^{-1}，其中1660cm^{-1}（醛基）吸收峰的消失，表明Ⅲ分子中醛基参加了酰化反应，生成缩醛二酯，与梅衣酸的六乙酸酯[3]一致。元素分析$C_{18}H_6O_{10}(CH_3CO)_6\cdot H_2O$计算值% C 54.69，H 3.98；实测值 C 54.75，H 3.87。

梅衣酸二苯胺衍生物的制备　将Ⅲ 0.5克溶于80%丙酮中，加1.5ml苯胺，加热回流10分钟，冷却放置后析出黄色颗粒状结晶0.5克，熔点280°C（炭化）。红外光谱（KBr压片）3350（强），1745（强），1715（强），1620（强），1595（弱），1445（强），1380（弱），1345（中），1290（中），1255（中），1140（中），1090（中），1010（强），915（强），880（弱），750（强），690（弱）cm^{-1}；元素分析$C_{30}H_{22}O_8N_2$计算值% C 66.91，H 4.08；N 5.20；实测值% C 66.26，H 4.70，N 5.15。以上数据与salaznic aoid-dianil[3-4]一致。

梅衣酸-二-2-萘胺的制备　取Ⅲ 4克溶于2000ml 80%的丙酮中，取2.8克β-萘胺溶于50ml 95%乙醇中，在60—70°C将两液溶混合，反应物由无色变为黄色，放置后析出金黄色结晶，过滤，以80%的丙酮充分洗涤结晶，经干燥后得产物Ⅳ约5克，得率76.8%。熔点295—300°C，溶于二甲基亚砜，碳酸氢钠溶液，难溶于一般有机溶液和水。紫外光谱$\lambda_{max}^{EtOH+1\%NaOH}$nm（log ε）236（5.10），272（4.36）肩，280（4.42），291（4.39），307（4.32），316（4.30）肩；红外光谱（KCl压片）3400（强），3320（强），2880（弱），1740（强），1700（强），1630（强），1610（强），1540（弱），1480（中），1440（强），1360（中），1330（弱），1300（强），1260（强），1225（弱），1205（弱），1170（强），1140（强），1085（强），1010（强），960（弱），918（中），890（弱），840（中），801（中），780（弱），738（中），700（弱）cm^{-1}；元素分析$C_{38}H_{26}O_8N_2$

计算值% C71.47，H4.08，N4.38；实测值% C71.20，H4.30，N3.97。根据梅衣酸分子内有两个醛基，一个在C_6位，另一个潜伏于五元环内酯[5]，故可推定化合物Ⅳ是1分子梅衣酸与2分子萘胺的缩合产物，缩合反应发生在上述的两个醛基上，其红外光谱中1760（五元环内酯）和1660（醛基）cm^{-1}两个吸收峰的的消失证实了这一点。

致谢 本文承陈维新副教授指正，北京结核病研究所做抗菌实验，天津药物研究所做部分抗肿瘤实验；本所仪器组测定光谱和元素分析，在此谨表谢忱。

参 考 文 献

〔1〕 K. Takahashi, A. Arai, K. Oshima, Y. Ueda and S. Miyashita, 1962: Usnic acid II. Methylusnic acid, Chem. Pharm. Bull. 10(7): 609—610.

〔2〕 J. Charles, 1970: The aldrich library infrared spectra, Aldrich Chemical Co., INC. 767.

〔3〕 Y. Asahina and J. Asano, 1933: Untersuchungen über flechtenstoffe, XXI. Mitteil: über salazinicsaure(Ⅰ), Ber. Disch. Ges. 66(Ⅰ): 589—693.

〔4〕 F. M. Dean, 1963: Naturally occuring oxygen ring compounds, London Butterworths, 571.

〔5〕 Y. Asahiha and S. Shibata, 1954 (Reprint 1971): Chemistry of lichen substances, Vaals-Amsterdam, 130—133.